

Ref. 3

**NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

**Patent number:** JP2001023684  
**Publication date:** 2001-01-26  
**Inventor:** OURA TAKAFUMI; IWAMOTO KAZUYA; NAKANISHI SHINJI; UEDA ATSUSHI; KOSHINA HIDE  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;; MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
- **international:** H01M10/40  
- **european:** H01M10/40E1  
**Application number:** JP19990188740 19990702  
**Priority number(s):** JP19990188740 19990702

**Also published as:**

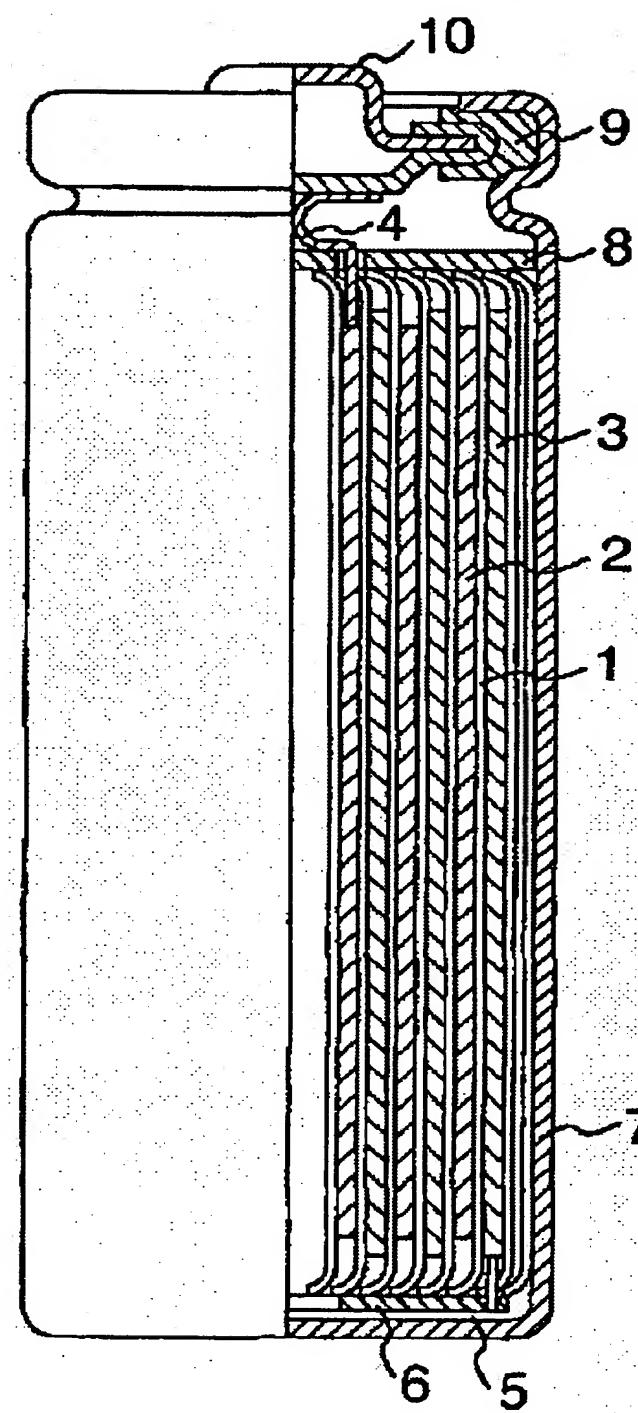
- EP1199765 (A1)
- WO0103228 (A)
- US6723473 (B1)

**Abstract of JP2001023684**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a secondary battery with excellent charge/discharge characteristics particularly at low temperatures by using an electrolyte having a solute dissolved in a mixed solution of a cyclic carboxylic acid ester with a cyclic carbonic acid ester soluble in the cyclic carboxylic acid ester having at least one unsaturated bond.

**SOLUTION:** A cyclic carboxylic acid ester is a  $\gamma$ -butyrolactone,  $\gamma$ -valerolactone,  $\alpha$ -acetyl- $\gamma$ -butyrolactone or the like, a cyclic carbonic acid ester is a vinylene carbonate, 3-methyl vinylene carbonate, 3,4-dimethyl vinylene carbonate or the like and the content is preferably 0.5-20 vol.%. All electrolyte is LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub> or the like. A positive electrode material of a battery is preferably has a composite oxide containing a lithium and one kind or more of transition metal as a main component. A negative electrode material is constituted by using a material capable of doping/dedoping a metal lithium and the lithium. An electrolyte solution can be used in a lithium ion secondary battery using a graphite for the negative electrode.

FIG. 1



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-23684

(P2001-23684A)

(43)公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51)Int.Cl.  
H 01 M 10/40

識別記号

F I  
H 01 M 10/40

テマコード(参考)  
A 5 H 02 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-188740

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(22)出願日

平成11年7月2日 (1999.7.2)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者

尾浦 孝文  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人

100097445  
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

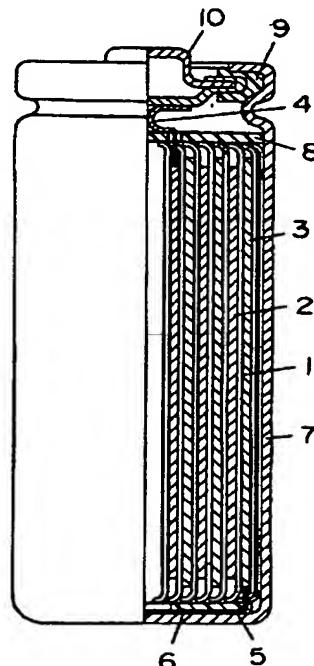
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、低温環境下における充放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 電解液に低温環境下で高電導度を有する環状カルボン酸エステルを用いる。さらに環状カルボン酸エステルの還元分解を抑制するために、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添加する。



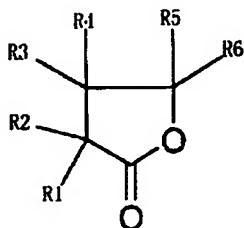
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状カルボン酸エステルと前記環状カルボン酸エステルに可溶性で、かつ不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルとの混合溶媒に溶質を溶解させた電解質を用いる非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記環状カルボン酸エステルが、 $\gamma$ -ブチロラクトンおよびその誘導体(化1) (R1～R6は独立であって、それぞれ水素、ハロゲン、または炭素数1～6のアルキル基、アセチル基から選ばれる官能基)から選ばれる1種以上からなる請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【化1】



【請求項3】 前記環状炭酸エステルが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、およびその誘導体からなる群から選択される1種以上である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記環状炭酸エステルは前記環状カルボン酸エステルに対し、0.5～20体積%の割合で混合される請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 電解液が $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンの群から選ばれる1種類以上の環状カルボン酸エステルと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートの群から選ばれる1種類以上の環状炭酸エステルとの混合物であって、前記環状炭酸エステルの前記環状カルボン酸エステルに対する混合割合が、0.5～20体積%であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項6】 正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、負極材料が黒鉛である請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池の、特に低温環境下における充放電特性の改良を目的とした非水系電解液の溶媒の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、パソコンおよび携帯電話等の電子機器の小型軽量化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として高エネルギー密度を有する二次電池が要求されている。中でもリチウムを活物質とする非水電解液二次電池は高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。従来、この電池には負極に金属リチウム、正極に二硫化モリブデン、二酸化マン

10 2

ガン、五酸化バナジウムなどが用いられ、3V級の電池が実現されていた。

【0003】 しかしながら、負極に金属リチウムを用いた場合、充電時に樹枝状(デンドライト状)リチウムの析出が起こり、充放電の繰り返しとともに極板上に堆積した樹枝状リチウムが、極板から遊離し、電解液中を浮遊し、正極と接触して微少短絡を起こす結果、充放電効率が100%未満となり、サイクル寿命が短くなるという問題があった。また、樹枝状リチウムは表面積が大きく、反応活性が高いため、安全面に課題を有していた。

【0004】 この課題を解決すべく、最近は金属リチウムに加えて炭素材を用い、正極にLiCoO<sub>2</sub>やLiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等のリチウムに対して4V級の電圧を示すリチウム含有遷移金属酸化物を用いたリチウムイオン二次電池の研究が精力的にすすめられ、すでに商品化されている。この電池では負極においてリチウムは炭素中にイオンとして吸蔵された状態で存在するため、従来の金属リチウムを用いた負極でみられた樹枝状リチウムは析出せず、非常に安全面で信頼性が高められた。

【0005】 以上のように非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池では正極、負極の特性ももちろん重要であるが、良好な特性を得るためにリチウムイオンの移送を担う非水電解液の特性も重要である。この非水電解液を構成する非水溶媒としては、通常、電解質の溶解性の高い高誘電率溶媒と電解質イオンの移送能力の高い低粘性溶媒を組み合わせて用いている。例えば高誘電率溶媒であるエチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネート(PC)などの環状カーボネートと低粘性溶媒であるジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等の非環状カーボネートを混合してなる電解液は高い導電率が得られ、従来より汎用されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記ECは凝固点が38℃付近と高く、単独で用いる場合、凝固点は溶質との混合による凝固点降下を見込んでもせいぜい0℃程度までしか下がらず、上記のように低粘性でかつ低凝固点の溶媒と混合することにより低温特性を確保している。しかし、混合溶媒においても、ECを含有していることからその影響は少なからず残り、十分な低温特性が確保できていないのが現状である。そこで、凝固点が-49℃と低く、かつ高誘電率を有する別の環状カーボネートのPCを用いた電解液が提案されているが、ECを用いた電解液に比べ、改善は見られるものの、PCはECと同様、粘性が高く、他の溶媒と混合してもやはり低温特性は十分ではない。さらに結晶性の高いグラファイトを負極に用いた電池に使用した場合、PCはこのグラファイトによって分解されるという課題がある。ここで、環状カーボネートに代わる高誘電率溶媒として、環状カルボン酸エステルが考えられる。

20

30

40

50

環状カルボン酸エステルとして、例えば $\gamma$ -ブチロラクトンはPC同様、凝固点が-45℃と低く、かつ高誘電率を有しており、さらに低温における導電率はPCをはるかに上回ることからリチウム電池には非常に好ましい溶媒である。しかしながら、環状カルボン酸エステルは還元分解しやすく、負極に低電位の材料、例えばグラファイトを用いた場合、充電時に負極の電位で分解し、結果的に不可逆容量が増大し充放電効率が低下する。

【0007】本発明は、このような課題を解決し、特に低温時の充放電特性の優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく、本願発明者らが鋭意検討を重ねた結果、ラクトンに炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添加することにより非水電解質二次電池に適用可能で、優れた低温特性を与える電解液が得られることを見い出した。炭素-炭素不飽和結合を有しない環状炭酸エステル、例えばECについてはAurbachら

(J. Electrochem. Soc., 138, 3529)等により報告されているように還元時に開環二量化することにより負極表面上に被膜(不働態層)を形成する。この被膜はリチウムイオン周囲の溶媒分子の挿入を阻止する物理的バリアーを構成する。これに類似した電解液として特開平11-31525号公報に $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)にECを添加した電解液が報告されているが、この電解液の場合、GBLの還元分解電位は1.4V(v.s. Li/Li<sup>+</sup>)であるのに対し、ECの還元分解電位は1.0V(v.s. Li/Li<sup>+</sup>)とGBLより卑な電位であるため、ECの還元による被膜が形成される以前にGBLの還元分解が進行し、GBLの分解反応を抑制する被膜となり難い。

【0009】一方、炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルでは、還元時にまず不飽和結合部で重合し、その後ECの場合に見られる開環二量化が進行する。このため、形成される被膜はより緻密で強固なものとなり、GBLの還元分解を抑制することが可能になる。例えば、該環状炭酸エステルの1つであるビニレンカーボネート(VC)は分解電位が1.5V(v.s. Li/Li<sup>+</sup>)とGBLより貴な電位で分解するため上記の被膜はGBLの分解抑制に非常に有効なものである。

【0010】また、このVCをECベースの炭酸エ斯特ル電解液に添加した例が特開平6-84542号公報や特開平8-45545号公報等で報告されているが、これらの系では凝固点が高いECを用いているため、上述したように低温特性に関しては課題を残す。

【0011】以上の結果から、環状カルボン酸エステルに炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを添加して電解液を構成することにより、低温下でも非常に高い導電率を有する、特に低温環境下での充放電特性に

優れた非水電解質二次電池を提供することができ、特に、従来環状カルボン酸エステルが分解するために使用できなかった負極にグラファイトを用いる電池においても環状カルボン酸エステルを含有する電解液を使用でき、低温特性の向上を図ることができる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態を以下に説明する。本発明の非水電解液二次電池は、高誘電率を有し、特に低温環境下での充放電特性に優れた溶媒として環状カルボン酸エステルに炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添加したもののが用いされることとする。

【0013】なお、環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アンゲリカラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ヘキサノラクトン、 $\gamma$ -ノナノラクトン、 $\gamma$ -オクタノラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -デカノラクトン等が挙げられる。

【0014】添加する炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エ斯特ルとしては、ビニレンカーボネート(VC)、3-メチルビニレンカーボネート、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3-エチルビニレンカーボネート、3,4-ジエチルビニレンカーボネート、3-プロピルビニレンカーボネート、3,4-ジプロピルビニレンカーボネート、3-フェニルビニレンカーボネート、3,4-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート(VEC)等が挙げられる。

【0015】なお、上記環状炭酸エ斯特ルの含有量は0.5~20体積%であることが好ましい。

【0016】また、上記非水溶媒に溶解させる電解質は、本発明では特に限定されず、非水電解液二次電池で通常用いられているものがいずれも使用できる。具体的には、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiB[C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,5]<sub>4</sub>等が使用できる。

【0017】一方、上記非水電解液を用いた電池の正極、負極としては、通常この種の非水電解液二次電池で用いられるものが使用される。まず正極材料としては、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高める点から、リチウムと一種以上の遷移金属を含有する複合酸化物(リチウム含有遷移金属複合酸化物)を主体とすることが好ましい。例えばLi<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>(式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態により異なり、通常0.05≤x≤1.10である)で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とする活物質が適している。このLi<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>において、遷移金属MはCo、N

i、Mnの少なくとも一種であることが好ましい。この他、リチウム含有遷移金属複合酸化物としてはLi<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で表されるものを用いてもよいが、本願発明では特に限定されない。

【0018】また負極材料としては、金属リチウム、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料を使用して構成する。リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭素等の炭素材料やポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー、Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>、TiS<sub>2</sub>等のリチウム含有遷移金属酸化物あるいは遷移金属硫化物が挙げられる。中でも、炭素材料が適しており、例えば、(002)面の面間隔が0.340nm以下であるような炭素材料、すなわちグラファイトを用いる場合、電池のエネルギー密度が向上する。

【0019】以上のような正極材料、負極材料は結着剤および導電剤と混練し極板に加工するが、混練する結着剤および導電剤は従来公知のものがいずれも使用可能である。

【0020】なお、電池の形状は、円筒型、角形、コイン型、ボタン型、大型等の種々の形状にすることができ、正極、負極の態様をそれに応じて変更すればよい。

#### 【0021】

【実施例】（作製したセルの構造）以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0022】図1に本実施例で用いた円筒型非水電解液二次電池（直径18mm、総高65mm）の縦断面図を示す。この図より明らかなように、セバレータ1を介して、帯状正極板2と負極板3を複数回渦巻状に巻回して、極板群が構成される。正極板2と負極板3にはそれぞれアルミニウム製正極リード板4およびニッケル製負極リード板5を溶接している。極板群の上下にポリエチレン樹脂製底部絶縁板6を装着し、ニッケルメッキした鉄製電池ケース7内に収容し、負極リード板5の他端を電池ケース7の内定面にスポット溶接する。極板群上面にポリエチレン樹脂製上部絶縁板8を載置してから電池ケース7の開口部の所定位置に溝入れし、所定量の非水電解液を注入含浸させる。ポリプロピレン樹脂製ガスケット9を周縁部に装着させたステンレス鋼製の封口板10の下面に正極リード板4の他端をスポット溶接した後、電池ケース7の開口部にガスケット9を介して封口\*

\*板10装着し、電池ケース7の上縁部をかしめ封口し、電池が完成する。

【0023】正極はLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を混合し、900℃で10時間焼成して合成したLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>100重量部に導電材としてアセチレンブラック3重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレン7重量部を混合し、Li<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部を加え、攪拌混合しペースト状の正極合剤を得た。そして、厚さ30μmのアルミニウム箔を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板とした。

【0024】また、負極は以下のように作製した。まず、平均粒径が約20μmになるように粉碎、分級した鱗片状黒鉛と結着剤のスチレン／ブタジエンゴム3重量部を混合した後、黒鉛に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部に加え、攪拌混合しペースト状負極合剤とした。厚さ20μmの銅箔を集電体とし、その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して負極板とした。

【0025】そして、上述のように作製した帯状の正極、負極および厚さ25μmの微多孔性ポリエチレン樹脂製セバレータを渦巻状に巻回し、非水電解液には各実施例において調整した溶媒に1.5モル／リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解したものを用い、これを注液した後密封口した。

【0026】（実施例1）非水電解液の溶媒としてγ-ブチロラクトン（GBL）にビニレンカーボネート（VC）を5体積%添加したものを用いて上記の電池を作製し、本発明の電池1とした。

【0027】（比較例1）非水電解液の溶媒としてγ-ブチロラクトン（GBL）を単独で用いて上記の電池を作製し、比較の電池1とした。

【0028】（比較例2）非水電解液の溶媒としてγ-ブチロラクトン（GBL）にエチレンカーボネート（EC）を5体積%添加したものを用いて上記のセルを作製し、比較の電池2とした。

【0029】本発明の電池および比較の電池を環境温度20℃で、充放電電流は300mA、充電終止電位を4.1V、放電終止電位3.0Vの定電流充放電を行った。3サイクル後の電池内のガス発生量を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0030】

【表1】

	本発明の電池1	比較の電池1	比較の電池2
ガス発生量	1.2cc	21cc	17cc

7

【0031】表1からわかるように、G B Lを単独で電解液溶媒に用いた比較の電池1ではG B Lの還元分解がおこり、充放電中に電池内のガス発生量が著しく増大している。G B LにE Cを添加した溶媒を用いた比較の電池2においてもG B Lの還元分解は抑制できず、電池内のガス発生量は無添加に対し減少はほとんど認められなかった。一方、V Cを添加した溶媒を用いた本発明の電池1の場合、電池内のガス発生量が著しく減少し、G B Lの還元分解が抑制されていることがわかる。これにより、G B LにV Cを添加した電解液を用いた場合、G B Lを単独、もしくはE Cと混合して用いた場合に比べ、大幅にガス発生量を低減できることがわかった。  
\* 10

8

\* 【0032】(実施例2)表2に示す各種電解液を用いた電池の低温環境下における放電特性を比較した。試験条件は、充電は環境温度20°Cで上限電圧を4.2Vに設定して、最大電流1050mAで2時間30分定電流・定電圧充電を行った。放電はこの充電状態の電池を環境温度20°Cと-20°Cで放電電流1500mA、放電終止電位3.0Vの定電流放電を行った。20°Cにおける放電容量に対する-20°Cにおける放電容量の割合を低温環境下での容量維持率とする。各種電解液の低温環境下での容量維持率を表2に示す。

【0033】

【表2】

電池	溶媒(添加体積比率)	容量維持率 (-20°C/20°C)
11	G B L + V C (5vol%)	74%
12	γ-バーレオラクトン + V C (5vol%)	72%
13	α-アセチル-G B L + V C (5vol%)	67%
14	α-メチル-G B L + V C (5vol%)	72%
15	α-アンギリカラクトン + V C (5vol%)	68%
16	α-メチレン-G B L + V C (5vol%)	69%
17	G B L + V E C (5vol%)	68%
18	γ-バーレオラクトン + V E C (5vol%)	66%
19	α-アセチル-G B L + V E C (5vol%)	62%
20	α-メチル-G B L + V E C (5vol%)	67%
21	α-アンギリカラクトン + V E C (5vol%)	63%
22	α-メチレン-G B L + V E C (5vol%)	62%
23	E C	-20°Cで電解液凍結
24	E C / EMC = 25 / 75	35%
25	P C	充放電不可
26	P C + V C (5vol%)	40%

【0034】E Cを単独で用いた電解液は凝固点が高いため、-20°Cでは電解液が凍結し、電池23は作動しなかった。そこで、低凝固点のエチルメチルカーボネート(EMC)との混合電解液を用いて、電池24を作製したが35%程度と容量維持率は低く、低温特性は十分とは言えない。また、P Cを単独で用いた電解液を用い

た電池25は負極にグラファイトを用いたため、充電時にP Cが分解され充放電反応ができなかった。電池26のV Cを添加した電解液を用いた場合、負極表面に形成した被膜によりP Cのグラファイト上の分解を抑制し充放電が可能となる。しかし、容量維持率は40%と低く、E C / EMC混合溶媒と同様、十分な低温特性は得

られなかった。それに対し、各種ラクトンに炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを添加した電解液を用いた電池11~22は62~74%と、非常に高い容量維持率を示し、EC、PCを単独もしくは他の溶媒と混合して用いた電解液を用いた電池に比べ低温特性が著しく向上した。

【0035】(実施例3)以上の結果から、炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを環状カルボン酸エステルに添加することにより、低温特性が著しく向上することがわかったが、VCは凝固点が22°Cと高いため、添加量が多すぎる場合、低温特性が低下するおそれがある。そこで、VCの混合比について検討した。環状\*

\*カルボン酸エステルとしてGBLを用い、VC添加量を変化させたときの低温環境下における放電特性を比較した。試験条件は、充電は環境温度20°Cで上限電圧を4.2Vに設定して、最大電流1050mAで2時間30分定電流・定電圧充電を行った。放電はこの充電状態の電池を環境温度20°Cと-20°Cで放電電流1500mA、放電終止電位3.0Vの定電流放電を行った。20°Cにおける放電容量に対する-20°Cにおける放電容量の割合を低温時の容量維持率とする。各種電解液の低温環境下での容量維持率を表3に示す。

## 【0036】

【表3】

電池	溶 媒	-20°C/20°C
31	GBL+VC (0.1vol%)	充放電不可
32	GBL+VC (0.5vol%)	65%
33	GBL+VC (1vol%)	70%
34	GBL+VC (5vol%)	74%
35	GBL+VC (10vol%)	68%
36	GBL+VC (20vol%)	63%
37	GBL+VC (30vol%)	40%

【0037】表3より、VCの添加比率が0.1体積%の電池31ではGBLの還元分解を抑制する十分な被膜が形成されず、いずれの温度でも充放電反応が十分にできなかつた。また、VCの添加比率が30体積%の電池37の場合、-20°Cにおける電解液の電導度が低下するため低温時の容量維持率は低下した。このため、VC添加量は良好な低温特性を示した電池32~36の範囲である0.5~20体積%が適当である。

【0038】なお、本実施例では環状カルボン酸エステルおよび炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルについて一部の化合物についてのみ記載したが、他の環状カルボン酸エステルおよび炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルについても同様の効果が得られており、本発明はここに記載の実施例に限定されるものではない。

## 【0039】

【発明の効果】以上のように本発明では、電解液に環状カルボン酸エステルに炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添加することを特徴とする。炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルでは、還元時にまず不飽和結合部で重合し、その後ECの場合にみられる開環二量化が進行する。その際、形成

される不動態層はより緻密で強固なものとなり、環状カルボン酸エステルの還元分解を抑制することが可能になる。その結果、高誘電率を有し、特に低温時の充放電特性を向上させる、特にグラファイトを負極に用いたリチウムイオン二次電池でも使用可能な環状カルボン酸エステルを用いた電解液を見出し、特性に優れた非水電解質

30 二次電池を提供することができる。

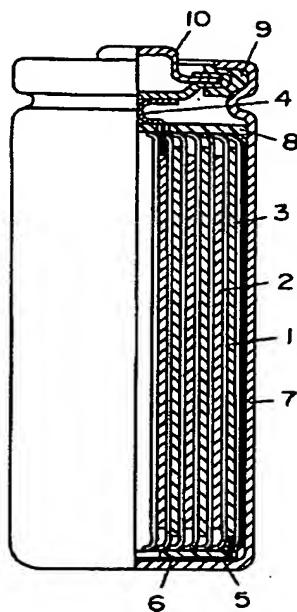
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒型リチウムイオン二次電池の縦断面図

## 【符号の説明】

- 1 セパレータ
- 2 正極版
- 3 負極板
- 4 正極リード板
- 5 負極リード板
- 6 底部絶縁板
- 7 電池ケース
- 8 上部絶縁板
- 9 ガスケット
- 10 封口板

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 中西 真二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 上田 敏史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 越名 秀

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL02 AL03 AL04

AL06 AL07 AL08 AL16 AM03

AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ14

HJ07